

### Apple or pear purée and its preparation procedure

This invention concerns a procedure for improving the texture of apple or pear purée, together with the products obtained using this procedure (thickened, jellified and sugared pulps, etc) and their applications in food industries.

The pectins are parietal polysaccharides that are part of the composition of numerous plants in variable proportions depending on their origin. Their main structural feature is the presence of a skeleton of partially methylated galacturonic acids, i.e. in which carboxylic acid functions are partially esterified by methanol.

These polysaccharides may be used in their pure state as gelling agents or thickening agents in food preparations. The possibility of and conditions for gel formation depend on the degree of methylation of the pectins, which is itself a function of the plant from which they are extracted and the extraction process. They are generally highly methylated, but this degree of methylation (DM) may change as the fruits ripen.

Highly methylated pectins (HM = High Methoxyl), i.e. those in which more than 50% of the carboxylic functions of the galacturonic acids are methylated, may form gels in the presence of sugars (with a concentration of more than 55%), in an acid environment (pH = 2.5 to 3). This process is currently used in the manufacture of jellies, jams, etc.

Activation tests on the natural pectinesterase activity of plants have been carried out with a view to improving the firmness of plant pieces (apples (Wiley R.C. and Lee Y.S., 1970), tomatoes (Hsu et al., 1965), carrots (Lee C.Y. et al., 1979)). These tests were conducted in order to show the influence of calcium in maintaining the firmness of fruits. They also showed that endogenous pectinesterases are only truly active at a relatively high pH (pH > 6).

Currently, producing fruit purée with a specific texture requires either the addition of thickening or gelling agents that act as texturing additives, or the application of elaborate heat or mechanical treatments such as draining and evaporation. The only purpose of these is to increase the viscosity of the pulp by concentration. However, these treatments cause a loss of flavours and juice, and sometimes a change in the colour of the pulp.

The invention overcomes this by using an apple or pear purée preparation process that consists of placing crushed fruit in conditions that inhibit its polygalacturonase activity in order to obtain inhibited pulp and to place the inhibited pulp in contact with a pectinesterase at a temperature of 10-60°C for a period of 15 minutes to 12 hours.

The in situ demethylation of the pectins through the action of exogenous pectinesterases enables products to be obtained which can have a whole range of textures, from a thick pulp to completely jellified. The enzymatic reaction makes the pectins sensitive to the presence of calcium ions and, if they are present, a three-dimensional network is formed within the purée, which leads to a profound change in the texture.

The procedure according to the invention enables the possibilities for jellifying purées rich in highly methylated pectins in systems with fewer sugars to be extended, without the addition of any gelling or thickening agent. The procedure therefore offers a great economic and nutritional benefit, as it enables the use of purées thus modified to be diversified in light foodstuffs, because it enables new products to be obtained with different textures and because it enables the juice to be salvaged.

The procedure of the invention does not require the addition of exogenous pectins, nor even of any thickening or gelling agent, in order to obtain new textures. It uses purified pectinesterases that do not appear in the fruit purée produced. This exogenous enzymatic action is different from the natural action of the products, as the polygalacturonase and possibly endogenous pectinesterase activity even need to be inhibited, for example by cooking prior to the enzymatic treatment. This inhibition of the natural enzymes is necessary to avoid the degradation of the pectins in the fruit by endogenous polygalacturonases.

- 10 The products studied by WILEY and LEE (1970) are fruit pieces, in other words a certain level of tissue integrity has to be maintained so that the calcium and possibly the pectinesterase can act. However, in this invention the integrity of the fruits is unnecessary and a fruit purée is preferred to ensure that the pectinesterase and calcium are well distributed. If the apple slices treated as described by WILEY and LEE are crushed, the textures produced by this invention are not  
15 obtained. Using a calcium (and pectinesterase) bath is not possible with an apple purée. Moreover, adding calcium by itself to the apple pulp does not result in as large an increase in viscosity as in the procedure of this invention. The two procedures are fundamentally different in terms of the action mechanism of the pectinmethylesterase and the calcium. For apple pieces, WILEY and LEE showed that pectinmethylesterase action only had a small effect on cell tissue in relation to that of  
20 calcium. In the invention, the enzyme has the main role, with calcium only playing a supplementary role in the development of the pulp's viscosity. Finally, the operating conditions (pH field, implementation of the procedure) are entirely different and require different technologies.

- 25 The invention also concerns an apple or pear purée, almost completely free from texturing additives, that has a pectin demethylation rate of less than 70%, a calcium content by weight greater than 300 parts per million and a Bostwick consistency index at 25°C of less than 2. This index demonstrates the thickened texture of the product.

The product obtained by the procedure of the invention is therefore characterised by:

- 30 - a thick texture obtained thanks to the action of a processing aid, pectinesterase, and without the action of any thickening or gelling agent such as alginates, guar gum, tragacanth, gum arabic, carrageenans, agar-agar, microcrystalline celluloses, and their derivatives, and more particularly pectins, with any degree of methylation. The product is not, however, incompatible with other food additives such as colourings, preservatives, antioxidants or flavourings, provided that in the doses  
35 used they do not interfere with the development of the viscosity of the product and that, if they are added at the beginning of the enzymatic reaction, they do not inhibit the activity of the pectinesterase,  
- an average degree of methylation of the pectins present in the apple and pear purée of less than 70%, this parameter being determined by the method of SCHULTZ, T.H. (1965),  
40 - a calcium concentration, determined by atomic absorption spectrometry, greater than 300 ppm,  
- an improvement in the texture in relation to the initial product. The Bostwick index may reach any of the values lower than the initial values (down to an index of 0 unit), depending on reaction times, the calcium concentration and the acidity of the product. It is notably lower than 2.
- 45 For the enzymatic reaction by pectinesterase to be perfectly controlled, the enzymatic activity intrinsic to the pear and the apple must be inhibited, in particular polygalacturonase activity. This is achieved according to the invention by using procedures that are already known and, for example, by cooking crushed pears that have previously been washed. After crushing, the lumps may have an overall size of 1 cm by 2 cm. The cooking itself may be done in various ways, whether interrupted  
50 or continuous. For example, the crushed apples may be heated by direct low-pressure (0.3 bar)

steam injection, in a heating vat where the product is fed through by an auger conveyor. The temperature is increased to 95°C in 6 to 7 minutes. Until it leaves the heating vat, the product is cooled and it exits at around 90°C. Cooking can also be done by heating in a tubular heat exchanger at 92°C for 3-4 minutes. Extracting the juice (up to 10%) may be done by draining. The pomade is  
5 extracted by refining, i.e. by passing the product through a sieve. The refiner may, for example, be equipped with 2 sieves mounted in series, with mesh diameters (in mm) of 15/10 and (8/10 or 12/10) for apples, and 15/10 and 4/10 for pears. The pulp produced is then suitable to undergo enzymatic treatment after it is cooled to the desired temperature and after any addition of fruit juice or nectar. The product may be diluted with juice up to 50% of its weight.

10 The enzymatic hydrolysis of the pulp prepared as described is carried out with or without the presence of calcium salts (in any form but preferably in the form of calcium carbonate). Using calcium carbonate enables the pH to be adjusted to greater values and accelerates the enzymatic process. Calcium salts may be used at concentrations of 0.5-2 g/kg of pulp, with the acidity of the  
15 mixture and the calcium concentration determining the final level of jellification, which is measured by the Bostwick index. The acidity of the product is preferably lower than 7 g of malic acid equivalent per kg of pulp, as too much acidity hinders or even prevents the gelling of the pectins.

20 The refractive index of the product may also be adjusted to different values (up to 40°brix) by using sweeteners, juice concentrate during or after the enzymatic treatment, or any other ingredient that does not inhibit the enzymatic activity if it is added before the reaction.

25 The pH of the product may be between 3 and 4.5. It is chosen so that the enzyme can function and that, as far as possible, it will be close to the pH where the pectinesterase is most active. Although the pH may be adjusted again later, it is preferable to remain within the pH limits at which modified pectins can gel. For the apple pulp, care will be taken to remain at pH values slightly greater than 4. The acids freed during demethylation will therefore restore the pH to values that are entirely compatible with the hygienic quality of the product (pH < 4).

30 The temperature of the reaction is fixed by the optimum temperature for the action of the enzyme. It will be less than the inactivation temperature of the enzyme (< 70°C). Temperatures varying from 10 to 60°C may be applied, though the most beneficial are temperatures of 40-50°C.

35 All of the ingredients are carefully homogenised before the enzyme is added. The pectinesterase concentration determines the reaction speed; the reaction times can be between 15 minutes and 12 hours, and preferably from 1 to 3 hours. Any purified pectinesterase (i.e. free of polygalacturonase activity) may be used, but preferably the pectinesterase RAPIDASE CPE, sold by Gist-Brocades (France), at concentrations of 0.1-10 ml/kg of pulp, and preferably 0.3-1.0 ml/kg of pulp.

40 Depending on the desired texture and the packaging of the product, the pectinesterase action can be produced according to two distinct procedures:

45 1. Without stirring: after the pulp and the ingredients have been homogenised, the whole mixture is enzymated and decanted into packaging pots (small cup type). These are then conveyed to an incubation chamber at the desired temperature. When the texture is correct (i.e. when the gelling point is reached or the pulp is considered sufficiently thick), the enzymatic activity is inhibited by pasteurising the pots.

2. In a system with stirring: the action of the pectinesterase is produced in the mixing vat, while the mixture is being stirred. After hydrolysis, the product is conveyed to the pasteurisation system, and then packaged.

- 5 After the enzymatic reaction and pasteurisation, the product may be consumed as it is or incorporated into any food preparation, for example mixed with fruit purées that have too weak a consistency.

- 10 According to another use of the invention, the enzymatic demethylation is carried out without calcium salt and with or without sweetening. The calcium and any sweeteners can then be added either before or after pasteurisation. The calcium salts are, however, more effective in increasing the viscosity of the product when they are added before pasteurisation. This process has the benefit that it only increases the viscosity of the product after it is cooled in the packaging containers, and therefore limits the power required by the equipment to handle and circulate the product. However, 15 the calcium salts must be perfectly distributed within the product so that it is homogenous and a slight loss of effectiveness is noted in the system in these conditions.

The following examples illustrate the invention. The characteristics indicated in these examples are determined as follows:

20

- Brix:

The brix (or refractive dry matter content) is determined by refractometry at 25°C.

- Acidity:

- 25 The acidity of the pulps is determined by titration of a 5 g sample up to a pH of 8.2 by the addition of 0.05 N soda. The acidity expressed in g of malic acid equivalent per kg of pulp is obtained using the following equation:

$$\text{Acidity} = (\text{NaOH} \times 1000W/W_{\text{sample}})$$

W being the exact weight of the sample

- 30  $W_{\text{sample}}$  being the weight of the sample in the furnace

- Calcium content:

2 g of fresh matter are weighed in a preloaded platinum crucible. This ensemble is placed in the incubator at 60°C for one night, then 2 hours at 102°C followed by 6 hours in the furnace at 550°C.

- 35 The ashes are placed in 2 to 3 ml of HNO<sub>3</sub>, 0.5N. They are dissolved by heating under a watch glass, then the mixture is filtered and brought to 20 ml. The calcium is measured by atomic absorption spectrometry with LaCl<sub>3</sub> as a spectral buffer.

- Degree of esterification of the pectins:

- 40 The degree of esterification of the pectins (which corresponds to their methylation level) is determined by the method of SCHULTZ, T.H., described in "Methods in Carbohydrate Chemistry", R.L. WHISTLER ed., 1965, 5, 189, Acad. Press.

- Consistency of the pulp:

- 45 The texture of the pulp is assessed using the Bostwick consistometer at 25°C. The reservoir is carefully filled with pulp and the barrier is raised to point 0, in order to enable the product to flow. One minute later, the length of the flow is measured (using the Bostwick index). The test is carried out using the Bostwick consistometer that can be purchased from CSC Scientific Company Inc. The equipment comprises a tank divided into two sections by a barrier. One of the sections acts as a

reservoir. The base of the other is sloping, which enables the distance travelled by a product, in a given time after the barrier is raised, to be measured.

**Example 1:** Production of a sugared, jellied apple pulp in small cups.

5

Apples are crushed into lumps of 1 cm x 2 cm and then cooked by 0.3 bar steam injection. The temperature is raised to 95°C in six minutes. 10% of the juice is extracted by draining, then the pomade is separated by refining by passing first through a 15 mm mesh sieve then a 10 mm mesh sieve. 350 kg of apple juice at 12°brix are added to 3500 kg of drained pulp at 12°brix, and the mixture is cooled to 50°C. 605 kg of crystallised sugar and 3.5 kg of calcium carbonate are then added, followed by 1.75 l of rapidase CPE pectinesterase and 0.5 kg of ascorbic acid. The product thus produced is placed in small cups and incubated at 50°C for 4 hours, then it is pasteurised to produce a perfectly jellified apple purée (Bostwick index = 0) with a brix of 24.5 and an acidity of 3 g of malic acid equivalent/kg of pulp. The final pH is 3.8. The calcium concentration is 292 mg/kg of fresh matter, i.e. 1192 mg/kg of dry matter, and the degree of esterification of the pectins is 26%.

15

**Example 2:** production of a thick sugared apple purée

20

The procedure takes place as in example 1, except that the product is not packaged in small cups after enzyming. Packaging takes place after pasteurisation. While the inhibited pulp is placed in contact with the pectinesterase, it is stirred at 100 tr/mn.

The results obtained are shown in table I.

25

Table 1

Time (in hours)	Brix	pH	Acidity (g acid/kg)	Bostwick
0	25.1	4.01	2.66	6.25
1	25.1	3.92	2.84	6.2
2	25.3	3.87	3.03	4.75
3	25.1	3.84	3.00	2.5
4	25.3	3.81	2.66	0.25

30

After four hours of the enzymatic reaction, the pulp produced is perfectly jellified. It can be used as it is or mixed with pulps with a weaker consistency (see example 3). Its Ca<sup>2+</sup> content is 1241 mg/kg of dry matter and the degree of esterification is 32%.

**Example 3:** Production of a varied range of textures by mixing pulp textured according to the process with pulp with an overly weak consistency as indicated in table II.

35

Table II

Proportion of normal pulp in the jellified pulp	Final Bostwick level	Ca concentration (ppm)	Degree of methylation (in %)
0%	0.00	1280	32
10%	0.25	1053	39
30%	1.00	828	49

50%	2.75	705	61
100%	4.75	217	89

---

Incorporating jellified pulp into pulps with a weaker consistency enables the texture of the latter to be improved. The taste and colour of the product are not altered.

**CLAIMS**

1. Procedure for the preparation of an apple or pear purée, characterised by the fact that it consists of placing crushed fruit in conditions that inhibit its polygalacturonase activity in order to produce inhibited pulp and to place the inhibited pulp in contact with a pectinesterase at a temperature of 10-60°C for a period of 15 minutes to 12 hours.  
5
2. Procedure according to claim 1, characterised by the fact that it consists of placing the inhibited pulp in contact with a pectinesterase at a pH of 3-4.5  
10
3. Procedure according to claim 1 or 2, characterised by the fact that it consists of adding 0.5-2 g of calcium salt per kg of pulp to the inhibited pulp, before or after it is placed in contact with a pectinesterase.
- 15 4. Procedure according to one of claims 1 to 3, characterised by the fact that it consists of adding 0-50% by weight of fruit juice or nectar to the inhibited pulp.
5. Procedure according to one of claims 2 to 4, characterised by the fact that it consists of inhibiting the polygalacturonase activity by heating the crushed fruit to a temperature of at least 80°C for at  
20 least two minutes.
6. Procedure according to claim 5, characterised by the fact that it consists of inhibiting polygalacturonase activity by heating the crushed fruit to a temperature of 90-95°C for 3-4 minutes.
- 25 7. Apple or pear purée, almost completely free from texturing additives, characterised by a pectin methylation level of less than 70%, by a calcium content by weight greater than 300 parts per million and by a Bostwick consistency index at 25°C of less than 2.

National registration number

**NATIONAL INSTITUTE OF  
INDUSTRIAL PROPERTY**

drawn up on the basis of the latest claims filed before the beginning of the research

FR 9300294  
FA 481026

DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT		Claims related to the application examined
Category	Document reference with an indication of the relevant parts, if necessary	
A	FLUESS. OBST vol. 41, no. 7, 1974, pages 282-284 G. VOORDOUW ET AL * page 283, table 1, preparation D *	1
A	US-A-5 007 334 (G.W. KOBES ET AL) * column 2, line 35 – line 44 *	1
A	BE-A-642 994 (A.F. MURCH ET AL) * page 22, line 17 – line 28 *	1
T	WO-A-9 309 683 (GIST-BROCADES NV)	
		TECHNICAL FIELDS RESEARCHED (Int. CL5)
		A23L
Date of completion of the research 30 AUGUST 1993		Examiner VAN AMSTERDAM L.
CATEGORY OF DOCUMENTS CITED		
X: particularly relevant in itself Y: particularly relevant combined with another document of the same category A: relevant to at least one claim or to the general technological background O: non-written disclosure P: supplementary document		T: theory or principle on which the invention is based E: patent document dated later than the date of filing and which was only published on the date of filing or a later date D: cited in the application L: cited for other reasons
		..... &: member of the same family, corresponding document



⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 700 245**

⑫ N° d'enregistrement national :

**93 00294**

⑤① Int Cl<sup>5</sup> : A 23 L 1/06

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 14.01.93.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 13.07.94 Bulletin 94/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : SOCIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET AGRICOLE DE BRETAGNE  
(Société Anonyme) — FR.

⑦② Inventeur(s) : Paquot Michel, Descamps Mary et  
Brouard François.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet Flechner.

⑤④ Purée de pomme ou de poire et son procédé de préparation.

⑤⑦ Cette purée de pomme ou de poire est sensiblement  
exempte d'additif de texturation, elle a un degré de méthyla-  
tion de pectine inférieur à 70 %, une teneur pondérale en  
calcium supérieure à 300 parties par million, et un indice de  
consistance Bostwick inférieur à 2.

FR 2 700 245 - A1



Purée de pomme ou de poire et son procédé de préparation

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la texture de la purée de pomme ou de poire, ainsi que les produits obtenus par ledit procédé (pulpes épaissies, 5 gélifiées, sucrées...) et leurs applications dans les industries alimentaires.

Les pectines sont des polysaccharides pariétaux entrant dans la composition de nombreux végétaux en proportions variables selon leur origine. Leur trait 10 structural majeur est la présence d'un squelette d'acides galacturoniques, partiellement méthylés, c'est-à-dire dans lesquels les fonctions acides carboxyliques sont partiellement estérifiées par du méthanol.

Ces polysaccharides peuvent être utilisés à l'état 15 pur en tant que gélifiant ou épaississant de préparations alimentaires. La possibilité et les conditions de formation de gel dépendent du degré de méthylation des pectines qui est lui-même fonction du végétal dont elles sont extraites et du procédé d'extraction. Elles sont en général naturellement 20 hautement méthylées, mais ce degré de méthylation (DM) peut évoluer lors de la maturation des fruits.

Les pectines fortement méthylées (HM = High Methoxyl), c'est-à-dire celles dont plus de 50 % des fonctions carboxyliques des acides galacturoniques sont 25 méthylées, peuvent former des gels en présence de sucres (en concentration supérieure à 55 %) et en milieu acide (pH = 2,5

à 3). Ce procédé est couramment utilisé dans la confection de gelées, de confitures...

Des essais d'activation de l'activité pectinestérase naturelle des végétaux ont été réalisés en vue  
5 de l'amélioration de la fermeté des végétaux en morceaux (pommes (Wiley R.C. et Lee Y.S., 1970), tomates (Hsu et al., 1965), carottes (Lee C.Y. et al., 1979). Ces essais ont été conduits de manière à montrer l'influence du calcium dans le maintien de la fermeté des fruits. Il en ressort également  
10 que les pectinestérases endogènes ne sont vraiment actives qu'à pH relativement élevé (pH > 6).

Actuellement, la production de purée de fruits de texture particulière nécessite soit l'ajout d'agents épaississants ou gélifiants servant d'additifs de  
15 texturation, soit l'application de traitements thermiques et/ou mécaniques poussés, tels que l'égouttage et l'évaporation. Ces derniers ont pour but d'accroître la viscosité par concentration de la pulpe. Toutefois, ces traitements engendrent une perte d'arômes, de jus et parfois  
20 une modification de la couleur de la pulpe.

L'invention y pallie par un procédé de préparation d'une purée de pomme ou de poire, qui consiste à mettre du fruit broyé dans des conditions qui en inhibent l'activité polygalacturonase pour obtenir de la pulpe inhibée et à  
25 mettre la pulpe inhibée en contact avec une pectinestérase à une température de 10 à 60°C pendant 15 minutes à 12 heures.

La déméthylation in situ des pectines par action de pectinestérases exogènes permet l'obtention de produits pouvant avoir toute une gamme de textures, allant de la pulpe  
30 épaissie jusqu'à une gélification complète. La réaction enzymatique rend les pectines sensibles à la présence d'ions calcium, et, s'ils sont présents, un réseau tridimensionnel est réalisé au sein de la purée, ce qui conduit à une profonde modification de la texture.

35 Le procédé selon l'invention permet d'étendre les

possibilités de gélification des purées riches en pectines hautement méthylées dans des systèmes allégés en sucres, sans adjonction d'agent gélifiant ou épaississant. Le procédé présente donc un grand intérêt économique et nutritionnel, 5 puisqu'il permet de diversifier l'utilisation des purées ainsi modifiées dans des denrées alimentaires allégées, parce qu'il permet l'obtention de produits nouveaux pouvant avoir diverses textures et parce qu'il permet la récupération de jus.

10 Le procédé de l'invention ne nécessite pas l'addition de pectines exogènes, ni même d'aucun agent épaississant ou gélifiant, pour obtenir de nouvelles textures. Il fait appel à des pectinestérases purifiées que l'on ne retrouve pas dans la purée de fruit obtenue. Cette 15 action enzymatique exogène est différente de celle naturelle des produits, l'activité polygalacturonasique et éventuellement pectinestérasique endogène devant même être inhibée par exemple par la cuisson préalable au traitement enzymatique. Cette inhibition des enzymes naturelles est 20 nécessaire pour éviter la dégradation des pectines du fruit par les polygalacturonases endogènes.

Les produits étudiés par WILEY et LEE (1970), sont des morceaux de fruits, c'est-à-dire qu'une certaine intégrité tissulaire doit être maintenue pour que le calcium 25 et éventuellement la pectinestérase aient une action. Au contraire, selon l'invention, l'intégrité des fruits n'est pas nécessaire et une purée de fruits est préférée pour assurer une bonne répartition de la pectinestérase et du calcium. Si l'on broie des tranches de pommes ayant subi le 30 traitement tel que décrit par WILEY et LEE, on n'obtient pas les textures obtenues selon l'invention. L'application d'un bain de calcium (et de pectinestérase) n'est pas réalisable sur une purée de pommes. De plus l'ajout de calcium seul à la pulpe de pomme ne conduit pas à une augmentation de la 35 viscosité aussi grande que par le procédé de l'invention. Les

deux procédés diffèrent fondamentalement, par le mécanisme d'action de la pectinéméthylestérase et du calcium. Pour les pommes en morceaux, WILEY et LEE ont montré que l'action de la pectinéméthylestérase n'avait que peu d'effet par rapport  
5 à celle du calcium sur les tissus cellulaires. Dans l'invention, le rôle de l'enzyme est prépondérant, le calcium ne jouant qu'un rôle supplémentaire dans le développement de la viscosité de la pulpe. Enfin, les conditions de travail (domaine de pH, mise en oeuvre du procédé) sont entièrement  
10 différentes et requièrent des technologies différentes.

L'invention vise également une purée de pomme ou de poire, sensiblement exempte d'additifs de texturation, qui a un taux de déméthylation des pectines inférieur à 70 %, une teneur pondérale en calcium supérieure à 300 parties par  
15 million et un indice de consistance Bostwick à 25°C inférieur à 2. Cet indice témoigne de la texture épaissie du produit.

Le produit obtenu par le procédé de l'invention est donc caractérisé par

- une texture épaisse atteinte grâce à l'action d'un  
20 auxiliaire technologique, la pectinestérase, et sans ajout d'agent épaississant ou gélifiant, tel que les alginates, gomme de guar, gomme adragante, gomme arabique, carraghénanes, agar-agar, celluloses microcristallines, et leurs dérivés, et plus particulièrement les pectines, de  
25 quelque degré de méthylation que ce soit. Le produit n'est cependant pas incompatible avec d'autres additifs alimentaires comme, par exemple, les colorants, agents conservateurs, agents antioxygènes, ou arômes, pour autant qu'aux doses d'utilisation, ils n'interfèrent pas sur le  
30 développement de la viscosité du produit, et que, s'ils sont introduits au début de la réaction enzymatique, ils n'inhibent pas l'activité de la pectinestérase,

- un degré de méthylation moyen des pectines présentes dans la purée de pommes et de poires inférieur à 70 %, ce  
35 paramètre étant déterminé par la méthode de SCHULTZ T.H.

(1965),

- une concentration en calcium, déterminée par spectrométrie d'absorption atomique, supérieure à 300 ppm,

- une amélioration de la texture par rapport au produit de départ. L'indice Bostwick peut atteindre toutes les valeurs inférieures à celles de départ (jusqu'à un indice de 0 unité), selon les temps de réaction, la concentration en calcium et l'acidité du produit. Il est notamment inférieur à 2.

10           Pour que la réaction enzymatique par pectinestérase soit parfaitement contrôlée, il est nécessaire d'inhiber l'activité enzymatique intrinsèque à la pomme et à la poire, et, en particulier, l'activité polygalacturonase. Ceci est réalisé selon l'invention par des procédés connus en eux-mêmes, et, par exemple, par cuisson d'un broyat de pommes  
15           préalablement lavées. En sortie du broyeur, les particules peuvent avoir une taille globale de 1 cm sur 2 cm. La cuisson en elle-même peut être réalisée de diverses manières, que ce soit en discontinu ou en continu. Par exemple, le broyat de  
20           pommes peut être chauffé par injection directe de vapeur à basse pression (0,3 bar), dans un cuiseur où l'avancement du produit est assuré par une vis d'Archimède. La montée de température jusqu'à 95°C est réalisée en 6 à 7 minutes. Jusqu'à la sortie du cuiseur, le produit est chambré et il  
25           sort à 90°C environ. La cuisson peut également être réalisée par chauffage dans un échangeur tubulaire à 92°C pendant 3-4 minutes. L'extraction du jus (jusqu'à 10 %) peut éventuellement être effectuée par égouttage. Le marc est extrait par affinage, c'est-à-dire par passage sur tamis.  
30           L'affineur peut, par exemple, être muni de 2 tamis montés en série, avec des diamètres de mailles (en mm) de 15/10 et (8/10 ou 12/10) pour les pommes, et 15/10 et 4/10 pour les poires. La pulpe obtenue est apte à subir le traitement enzymatique, après refroidissement à la température désirée  
35           et après adjonction éventuelle de jus ou de nectar de fruits.

Le produit peut être dilué jusqu'à 50 % en poids de jus.

L'hydrolyse enzymatique de la pulpe ainsi préparée est réalisée en présence ou non de sels de calcium (sous une forme quelconque mais de préférence sous forme de carbonate de calcium). L'emploi de carbonate de calcium permet d'ajuster le pH à des valeurs supérieures et accélère le processus enzymatique. Les sels de calcium peuvent être utilisés à des concentrations comprises entre 0,5 à 2 g/kg de pulpe, l'acidité du mélange et la concentration en calcium déterminant le taux de gélification final, ce dernier étant mesuré par l'indice Bostwick. L'acidité du produit est de préférence inférieure à 7 g d'équivalent acide malique par kg de pulpe, une acidité trop forte retardant voire empêchant la gélification des pectines.

L'indice réfractométrique du produit peut également être ajusté à différentes valeurs (jusqu'à 40°brix) par des matières sucrantes, par du jus concentré pendant ou après traitement enzymatique, ou par tout autre ingrédient n'inhibant pas l'activité enzymatique, s'il est introduit avant la réaction.

Le pH du produit peut être compris entre 3 et 4,5. Il est choisi de façon telle que l'enzyme puisse fonctionner et, autant que possible, on se rapprochera du pH où l'activité de la pectinestérase est la plus grande. Bien que le pH puisse encore être ajusté ultérieurement, on préférera se situer dans les limites du pH auxquelles les pectines modifiées peuvent gélifier. Pour la pulpe de pomme, on veillera à rester à des valeurs de pH légèrement supérieures à 4. Ainsi, la libération d'acides lors de la déméthylation ramènera le pH à des valeurs tout à fait compatibles avec la qualité hygiénique du produit (pH < 4).

La température de la réaction est fixée par la température optimale d'action de l'enzyme. Elle sera inférieure à la température d'inactivation de l'enzyme (< 70°C). Des températures variant de 10 à 60°C peuvent être

appliquées, on utilisera avantageusement des températures de 40 à 50°C.

L'ensemble des ingrédients sont soigneusement homogénéisés avant l'ajout de l'enzyme. La concentration en  
5 pectinestérase détermine la vitesse de réaction, les temps de réaction peuvent être compris entre 15 minutes et 12 heures, et, de préférence, de 1 à 3 heures. Toute pectinestérase purifiée (c'est-à-dire exempte d'activité polygalacturonase) peut être employée, on utilise avantageusement la  
10 pectinestérase RAPIDASE CPE, vendue par Gist-Brocades (France), à des concentrations comprises entre 0,1 et 10 ml/kg de pulpe, et de préférence, 0,3 à 1,0 ml/kg de pulpe.

Selon la texture désirée et le conditionnement des  
15 produits, l'action de la pectinestérase peut être réalisée suivant deux procédés distincts :

1°. En l'absence d'agitation : Après homogénéisation de la pulpe et des ingrédients, l'ensemble est enzymé et transvasé dans les pots de conditionnement (de  
20 type coupelles). Ceux-ci sont alors conduits dans une chambre d'incubation, à la température désirée. Lorsque la texture est correcte (c'est-à-dire lorsque le point de gélification est atteint ou lorsque la pulpe est jugée suffisamment épaissie), l'activité enzymatique est inhibée par  
25 pasteurisation des pots.

2°. En système agité : L'action de la pectinestérase est réalisée dans la cuve de mélange, sous agitation. Après hydrolyse, le produit est conduit dans le système de pasteurisation, puis il est conditionné.

30 Après réaction enzymatique et pasteurisation, le produit peut être consommé tel quel ou être incorporé à toute préparation alimentaire, et notamment en mélange avec des purées de fruits de consistance trop faible.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, on  
35 effectue la déméthylation enzymatique sans sel de calcium et



avec ou sans sucrage. L'introduction de calcium et éventuellement de matières sucrantes est alors réalisée soit avant, soit après pasteurisation. Les sels de calcium sont toutefois plus efficaces dans l'accroissement de la viscosité du produit lorsqu'ils sont introduits avant pasteurisation. Ce procédé présente l'avantage de n'augmenter la viscosité du produit qu'après refroidissement dans les récipients de conditionnement et limite ainsi la puissance du matériel nécessaire pour manipuler et faire circuler le produit. Cependant, les sels de calcium doivent être parfaitement répartis dans le produit pour que ce dernier soit homogène et on constate une légère perte d'efficacité du système dans ces conditions.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Les caractéristiques indiquées dans ces exemples sont déterminées de la manière suivante.

- Brix :

Le brix (ou teneur en matière sèche réfractométrique) est déterminé par réfractométrie à 25°C.

- Acidité

L'acidité des pulpes est déterminée par titration de 5 g d'échantillon jusqu'à pH 8,2 grâce à l'addition de soude 0,05 N. L'acidité exprimée en g d'équivalent d'acide malique par kg de pulpe est obtenue par l'équation suivante :

$$\text{Acidité} = (\text{NaOH} \times 1000 \text{P} / \text{P}_{\text{éch}})$$

P étant le poids exact de l'échantillon

P<sub>éch</sub> étant le poids de l'échantillon au four

- Teneur en calcium :

2 g de matière fraîche sont pesés dans un creuset en platine préalablement taré. L'ensemble est placé à l'étuve à 60°C pendant une nuit, puis 2 heures à 102°C et ensuite 6 heures à four à 550°C. Les cendres sont reprises par 2 à 3 ml d'HNO<sub>3</sub> 0,5N. La dissolution est réalisée par chauffage sous un verre de montre, le tout est filtré et porté à 20 ml. Le calcium est dosé par spectrométrie d'absorption atomique avec

LaCl<sub>3</sub> comme tampon spectral.

- Degré d'estérification des pectines :

Le degré d'estérification des pectines (qui correspond à leur taux de méthylation) est déterminé par la  
5 méthode de SCHULTZE T.H., décrite dans "Methods in Carbohydrate Chemistry", R.L. WHISTLER ed., 1965, 5, 189, Acad. Press.

- Écoulement de la pulpe :

La texture de la pulpe est évaluée au consistomètre  
10 Bostwick à 25°C. Le réservoir est soigneusement rempli de pulpe et la barrière est soulevée au temps 0, de manière à permettre l'écoulement du produit. 1 minute après, on lit la longueur de l'écoulement (en indice Bostwick). L'essai est effectué à l'aide du consistomètre Bostwick que l'on peut se  
15 procurer chez CSC Scientific Company inc. L'appareil comporte une auge subdivisée en deux parties par une barrière. L'une des parties sert de réservoir. Le fond de l'autre est gradué, ce qui permet de mesurer la distance parcourue par un produit en un temps donné lorsqu'on relève la barrière.

20 Exemple 1 : Production d'une pulpe de pomme gélifiée sucrée en coupelles.

On broie jusqu'à une dimension de particules de 1 cm x 2 cm, des pommes et on fait subir au broyat une cuisson par injection de vapeur sous 0,3 bar. La montée de  
25 température jusqu'à 95°C est réalisée en six minutes. On extrait 10 % du jus par égouttage, puis on sépare le marc par affinage en le faisant passer successivement sur un tamis ayant une ouverture de mailles de 15 mm, puis de 10 mm. On ajoute à 3500 kg de pulpe égouttée à 12°brix, 350 kg de jus  
30 de pomme à 12°brix et on l'on refroidit à 50°C. On ajoute ensuite 605 kg de sucre cristallisé et 3,5 kg de carbonate de calcium et l'on ajoute 1,75 l de pectinestérase rapidase CPE et 0,5 kg d'acide ascorbique. On met le produit obtenu en coupelles et on le fait incubé à 50°C pendant 4 heures, puis  
35 on effectue une pasteurisation pour obtenir une purée de

pommes parfaitement gélifiée (indice bostwick = 0) avec un brix de 24,5 et une acidité de 3 g d'équivalent acide malique/kg de pulpe. Le pH final est de 3,8. La concentration en calcium est de 292 mg/kg de matière fraîche, soit 1192 mg/kg de matière sèche, et le degré d'estérification des pectines est de 26 %.

Exemple 2 : Production d'une purée de pommes sucrée épaissie

On procède, comme à l'exemple 1, si ce n'est que l'on ne conditionne pas en coupelles après l'enzymage. On effectue le conditionnement après la pasteurisation. Pendant la mise en contact de la pulpe inhibée avec la pectinestérase, on agite à 100 tr/mn.

Les résultats obtenus sont consignés au tableau I.

Tableau I

	Temps (en heures)	Brix	pH	Acidité (g d'ac./kg)	Bostwick
	0	25,1	4,01	2,66	6,25
20	1	25,1	3,92	2,84	6,2
	2	25,3	3,87	3,03	4,75
	3	25,1	3,84	3,00	2,5
	4	25,3	3,81	2,66	0,25

Après 4 heures de réaction enzymatique, la pulpe obtenue est parfaitement gélifiée. Elle peut être utilisée telle quelle ou en mélange avec des pulpes de moins bonne consistance (cf. exemple 3). Sa teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  est de 1241 mg/kg de matière sèche et le degré d'estérification est de 32 %.

Exemple 3 : Production d'une gamme diversifiée de texture par mélange de pulpe texturée selon le procédé, et de pulpe de trop faible consistance comme indiqué au tableau II

Tableau II

	Taux de pulpe normale dans la pulpe gélifiée	Bostwick final	Concentration en Ca(ppm)	Degré de méthylat- ion(en%)
5				
	0 %	0,00	1280	32
	10 %	0,25	1053	39
	30 %	1,00	828	49
10	50 %	2,75	705	61
	100 %	4,75	217	89

L'incorporation de pulpe gélifiée à des pulpes de consistance plus faible permet d'améliorer la texture de ces dernières. Le goût et la couleur du produit ne sont pas modifiés.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une purée de pomme ou de poire, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre du fruit broyé dans des conditions qui en inhibent l'activité  
5 polygalacturonase pour obtenir de la pulpe inhibée et à mettre la pulpe inhibée en contact avec une pectinestérase à une température de 10 à 60°C pendant 15 minutes à 12 heures.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la pulpe inhibée en contact  
10 avec une pectinestérase à un pH compris entre 3 et 4,5.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à additionner la pulpe inhibée de 0,5 à 2 g de sel de calcium par kg de pulpe, avant ou après sa mise en contact avec une pectinestérase.  
15

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à additionner la pulpe inhibée de 0 à 50 % en poids de jus ou de nectar du fruit.

5. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à inhiber l'activité  
20 polygalacturonase en portant le fruit broyé à une température d'au moins 80°C pendant au moins deux minutes.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à inhiber l'activité polygalacturonase en portant le fruit broyé à une température comprise entre 90  
25 et 95°C pendant 3 à 4 minutes.

7. Purée de pomme ou de poire, sensiblement exempte d'additif de texturation, caractérisée par un degré de méthylation des pectines inférieur à 70%, par une teneur

pondérale en calcium supérieure à 300 parties par million et par un indice de consistance Bostwick à 25°C inférieur à 2.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9300294  
FA 481026

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FLUESS. OBST vol. 41, no. 7, 1974, pages 282 - 284 G. VOORDOUW ET AL * page 283, tableau 1, préparation D *	1
A	US-A-5 007 334 (G.W. KOBES ET AL) * colonne 2, ligne 35 - ligne 44 *	1
A	BE-A-642 994 (A.F. MURCH ET AL) * page 22, ligne 17 - ligne 28 *	1
T	WO-A-9 309 683 (GIST-BROCADES NV)  -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A23L
Date d'achèvement de la recherche 30 AOUT 1993		Examinateur VAN AMSTERDAM L.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**